

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-342563

(43)Date of publication of application : 14.12.1999

(51)Int.Cl.

B32B 27/18
B32B 27/36
// C07D249/20

(21)Application number : 10-151519

(71)Applicant : OTSUKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.06.1998

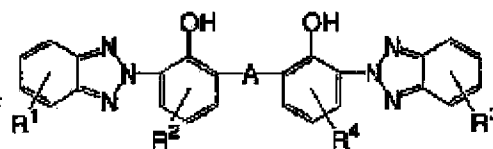
(72)Inventor : MORI KOJI
AKATA ATSUO

(54) WEATHERABLE RESIN LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a weatherable polycarbonate polymer excellent in transparency and capable of imparting excellent weatherability over a long period of time and a polycarbonate resin laminate.

SOLUTION: A weatherable polycarbonate polymer is a polymer of a bisbenzotriazole phenolic compd. represented by formula (wherein A is an alkylene group or the like, R1 and R2 are a hydrogen atom, a halogen atom or the like; and R3 and R4 are a hydroxyl group, a hydroxyalkyl group or the like) and a monomer capable of forming a carbonate bond and the above-mentioned compd. (1) is added in an amt. of 0.01-70% by wt. of the total amt. of the polymer. The layer comprising this polymer is provided on at least the surface of a polycarbonate resin base material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.03.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3578630

[Date of registration] 23.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-004956

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 06.04.2000

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

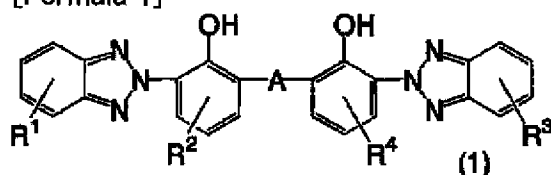
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] To one [at least] front face of a resin base material, it is a general formula (1). :

[Formula 1]



(Among a formula, A is coupled directly or shows the alkylene group of carbon numbers 1-6, radical:-O-, radical:-NH-, radical:-S-, radical:-SO-, or radical:-SO2-.) R1 And R3 the same — or it differs and a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, an aryl group, the alkoxy group of carbon numbers 1-4, or a halogen atom is shown. R2 And R4 the same — or it differs and the hydroxyalkyl radical of a hydroxyl group or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-12, and the letter of branching is shown. Weatherproof resin layered product characterized by preparing the enveloping layer which consists of a polycarbonate system polymer which contains the bis-benzotriazolyl phenol system compound expressed 0.01 to 70% of the weight.

[Claim 2] Said polycarbonate system polymer is a general formula (1). Weatherproof resin layered product according to claim 1 which is the polymer which consists of a diol component containing the bis-benzotriazolyl phenol system compound expressed, and a phosgene.

[Claim 3] The weatherproof resin layered product according to claim 1 or 2 said whose resin base material is polycarbonate system resin.

[Claim 4] The weatherproof resin layered product according to claim 1 to 3 whose thickness of said enveloping layer is 10-35 micrometers.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to weatherproof resin layered products, such as a polycarbonate system resin layered product which can maintain the transparency which was excellent in weatherability and was excellent over the long period of time.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it has the transparency and shock resistance which were generally excellent, resin, such as a polycarbonate and polyacrylate, is various thickness, such as the shape of the shape of a sheet, and a film, is processed into sheets, such as the shape of the shape of plate-like and a corrugated plate, and a chip box version (square-corrugated plate), and is used in broad fields, such as a building, a route facility, and a facility for agriculture.

[0003] However, if these resin is used outdoors, it will deteriorate by ultraviolet rays and the problem of discoloring will arise. Then, it is necessary to cover the sheet of a polycarbonate with the protection layer to ultraviolet rays.

[0004] In order to protect a polycarbonate sheet from ultraviolet rays, the plastics multilayer sheet which covered the polycarbonate sheet with the film which consists of an acrylate system constituent containing about 0.25 - 5.0% of the weight of an ultraviolet ray absorbent or a polycarbonate system constituent is indicated by JP,8-72208,A.

[0005] However, in the conventionally well-known addition mold ultraviolet ray absorbent currently used in the above-mentioned official report, since the ultraviolet absorption ability per unit weight is low, if it is going to obtain sufficient ultraviolet absorption ability, an addition increases, cost will become high or a moldability will fall.

[0006] Moreover, when a well-known addition mold ultraviolet ray absorbent is used conventionally, the greater part of this ultraviolet ray absorbent is a low molecular weight compound, and since vapor pressure is high, the problem of transpiring at the time of a fabricating operation arises.

[0007] Furthermore, it is only mixed and used for base resin, and there are compatibility with resin and a problem that an ultraviolet ray absorbent will flow out with the water which contains rain and a detergent in carrying out bleed out with time from a Plastic solid front face since it is not enough, or using it especially on the outdoors.

[0008] For this reason, it was difficult to obtain sufficient weatherability over a long period of time in that the protection layer which has sufficient weatherability is not obtained ****.

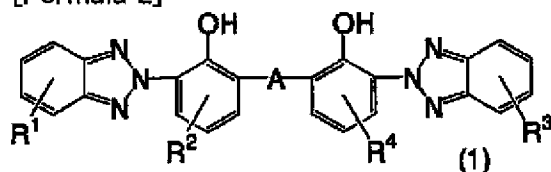
[0009] Moreover, conventionally, also in the well-known ultraviolet ray absorbent, although especially the benzotriazol system compound of the disclosure to JP,5-255447,A or JP,5-271203,A was excellent in ultraviolet absorption ability, since [that crystallinity was high and] compatibility with resin was low, the mechanical strength of a protection layer fell remarkably, and it had problems — transparency is spoiled.

[0010] Then, the object of this invention is offering the weatherproof resin layered product which can maintain the transparency which was excellent in weatherability and was excellent over the long period of time.

[0011]

[Means for Solving the Problem] this invention person is a general formula (1), as a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved. : [0012]

[Formula 2]



(Among a formula, A is coupled directly or shows the alkylene group of carbon numbers 1-6, radical: $-O-$, radical: $-NH-$, radical: $-S-$, radical: $-SO-$, or radical: $-SO_2-$.) R1 And R3 the same — or it differs and a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, an aryl group, the alkoxy group of carbon numbers 1-4, or a halogen atom is shown. R2 And R4 the same — or — differing — a hydroxyl group — or the hydroxyalkyl radical of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-12 and the letter of branching is shown. When the protection layer to ultraviolet rays is formed using the polycarbonate system polymer which contains the bis-benzotriazolyl phenol system compound expressed 0.01 to 70% of the weight It came to complete a header and this invention for the new data that the weatherproof resin layered product which can maintain the transparency which was excellent in weatherability and was excellent over the long period of time can be obtained.

[0013] That is, the weatherproof resin layered product of this invention is said general formula (1) to one [at least] front face of a resin base material. It is characterized by preparing the enveloping layer which consists of a polycarbonate system polymer which contains the bis-benzotriazolyl phenol system compound expressed 0.01 to 70% of the weight.

[0014] bis-benzotriazolyl phenol system compound (1) although it may only be mixed in the polycarbonate system polymer which constitutes an enveloping layer — the compound (1) concerned By making it react with a phosgene or carrying out an ester exchange reaction to a polycarbonate by using the compound concerned as a diol component, since it has two reactant high hydroxy groups in intramolecular Said compound (1) It is more desirable to consider as the polycarbonate system polymer introduced into the principal chain or the side chain. In this way, the obtained polycarbonate system polymer is said compound (1) which is an ultraviolet absorption component. It is incorporated by the polycarbonate system polymer itself by the chemical bond, and bleed out is not carried out from the moldings using the polymer concerned. In addition, the above-mentioned polycarbonate system polymer is good also as an enveloping layer in this invention, after mixing diol components, such as bisphenol A, to the conventionally well-known polycarbonate system resin obtained by carrying out a polycondensation. The above-mentioned polycarbonate system polymer is said compound (1) also in [since compatibility with well-known polycarbonate system resin is conventionally good] this case. The problem of carrying out bleed out does not arise from a moldings.

[0015] Moreover, said compound (1) (a) In order that the phenolic hydroxyl group which is an indispensable functional group may not participate in a polymerization reaction when demonstrating ultraviolet absorption ability, It is not lost by reaction time with a phosgene and is (b). Since vapor pressure is low and decomposition temperature is also high Evapotranspiration, decomposition, etc. are not caused even if it presents the polymerization reaction in an elevated temperature. (c) a phenolic hydroxyl group [in / in one benzotriazolyl phenol / the benzotriazolyl phenol of another side] — receiving — ** — in order to become a high substituent and to protect the radical concerned, there is an advantage that do not discolor by contact to a metal ion, but the outstanding metal ion-proof nature is shown.

[0016] Therefore, according to the weatherproof layered product of this invention which prepares the enveloping layer which consists of said polycarbonate system polymer on a resin base material, even if it uses it outdoors, degradation by ultraviolet rays can fully be controlled. Moreover, said compound (1) Since it says that it has the outstanding ultraviolet absorption ability and it is not necessary to use an expensive enveloping layer like the acrylate system

constituent which could reduce the amount used and contained the conventional ultraviolet ray absorbent, it is economically advantageous.

[0017] In the weatherproof resin layered product of this invention, it is desirable that it is polycarbonate system resin as a resin base material.

[0018] Since the polycarbonate system polymer of this invention also has the outstanding transparency and the shock resistance which an original polycarbonate has, when a resin base material is polycarbonate system resin, it becomes that in which did not spoil the transparency of the resin base material itself, and the adhesion of a resin base material and an enveloping layer was excellent.

[0019] In the weatherproof resin layered product of this invention, the thickness of an enveloping layer which consists of a polycarbonate system polymer is desirable from a viewpoint of maintaining the transparency of the whole layered product, that it is 10-35 micrometers securing sufficient weatherability.

[0020]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the weatherproof resin layered product of this invention is explained to a detail.

[0021] The weatherproof resin layered product of this invention is said general formula (1) which has ultraviolet absorption ability. The enveloping layer which consists of a polycarbonate system polymer which contains a bis-benzotriazoryl phenol system compound 0.01 to 70% of the weight is prepared in one [at least] front face of a resin base material.

[0022] The [manufacture approach of a polycarbonate system polymer] The polycarbonate system polymer used as an enveloping layer in this invention is said general formula (1) for example, in polycarbonate system resin. It is manufactured by the approach which mixes a bis-benzotriazoryl phenol system compound at a predetermined rate, or is shown below.

[0023] (a) Interfacial polymerization : add a molecular-weight modifier and an end halt agent suitably in the two phase system of an organic solvent inactive for a reaction, and an alkaline water solution, and it is a bis-benzotriazoryl phenol system compound (1). After making the included diol component and a phosgene react, polymerization catalysts, such as a tertiary amine and quaternary amine, are added, and a polymerization is performed.

[0024] Moreover, bis-benzotriazoryl phenol system compound (1) This adjusts the chloro formate of the diol component of others [once making a phosgene (or TORIHOSUGEN) react and considering as dichloro formate, may add other diol components, may carry out a copolymerization reaction, and] to reverse previously, and, subsequently it is a bis-benzotriazoryl phenol system compound (1). A copolymerization reaction may be added and carried out.

[0025] (b) The pyridine method : screw benzotriazoryl phenol system compound (1) After dissolving the included diol component in the pyridine (or mixed solvent of a pyridine and an organic solvent inactive for a reaction) and carrying out **** combination of a molecular weight modifier or the end halt agent, a phosgene is blown and a polymer is obtained.

[0026] (c) ester interchange method: -- polycarbonate resin and bis-benzotriazoryl phenol system compound (1) and the thing which the dryblend of the catalyst for ester interchanges is carried out, and is subsequently fused within a melting extruding press machine or a kneading machine -- bis-benzotriazoryl phenol system compound (1) It introduces into the principal chain of a polycarbonate, or a side chain.

[0027] [Bis-benzotriazoryl phenol system compound] Said general formula (1) In the bis-benzotriazoryl phenol system compound expressed, the radical of the shape of a straight chain and the letters of branching, such as methylene, ethylene, trimethylene, tetramethylen, pentamethylene, hexamethylene, ethylidene, propylene, propylidene, isopropylidene, ethyl ethylene, 2-butyldiene, 1-methyl trimethylene, 2-methyl trimethylene, 2, and 2-dimethyl trimethylene, is mentioned, for example as an alkylene group of the carbon numbers 1-6 shown by A.

[0028] General formula (1) Inner A shows the above-mentioned alkylene group, and also shows radicals, such as an oxy-radical (-O-), an amino group (-NH-), a thio radical (-S-), a sulfinyl group (-SO-), or a sulfonyl group (-SO₂-), or single bond. When A shows single bond, as the

benzotriazolyl phenol which is in both sides on both sides of A shows in the following general formula (17), it couples directly.

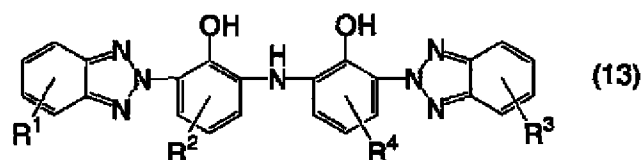
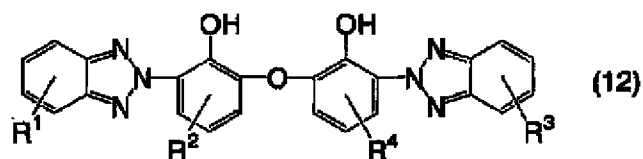
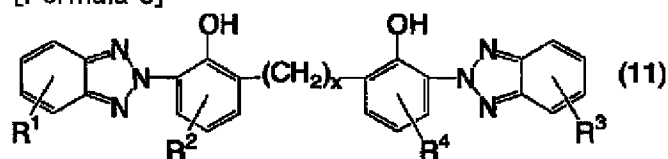
[0029] General formula (1) Inside and R1 And R3 As an alkyl group of the carbon numbers 1-4 shown, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, etc. are raised, for example. The phenyl which has had the alkyl group of carbon numbers 1-4, the alkoxy group of carbon numbers 1-4, the halogen atom, etc. on a phenyl ring as an aryl group, a naphthyl group, etc. are mentioned. As an alkoxy group of carbon numbers 1-4, methoxy and ethoxy ** propoxy, isopropoxy, butoxy ones, sec-butoxy, tert-butoxy, etc. are mentioned, for example. As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, etc. are mentioned, for example.

[0030] General formula (1) Inside and R2 And R4 As a hydroxyalkyl radical of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-12 shown, and the letter of branching For example, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, It is mentioned that hydroxyl permuted by the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-12, such as sec-butyl, tert-butyl, pentyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, n-nonyl, n-DESHIRU, n-undecyl, and n-dodecyl, and the letter of branching etc. It is not limited especially about the part which hydroxyl permutes. Especially in this invention, the thing of 2-4 has a desirable carbon number also in the above-mentioned hydroxyalkyl radical.

[0031] General formula (1) The bis-benzotriazolyl phenol system compound expressed is specifically expressed with general formula (11) - (17).

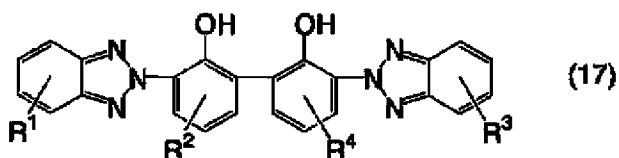
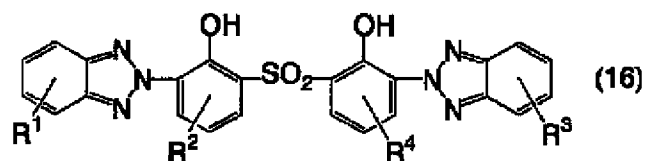
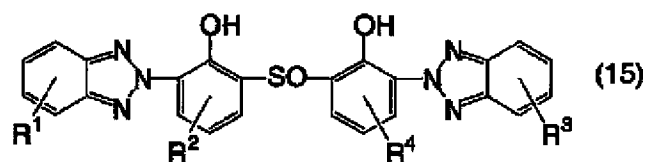
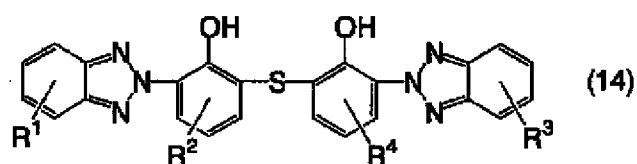
[0032]

[Formula 3]



[0033]

[Formula 4]



(R1, R2, R3, and R4 are the same as the above among a formula.) (CH₂)_x The alkylene group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-6 and the letter of branching is shown. The above-mentioned screw benzotriazolyl phenol system compound (1) An example is classified into above-mentioned general formula (11) - (17), respectively, and is illustrated.

[0034] As a compound classified into a general formula (11) For example, 2 and 2'-methylenebis [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-1 and 4-dihydroxybenzene], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(hydroxymethyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-BUROMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-BUROMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxypropyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxypropyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-BUROMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxypropyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-hydroxybutyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-hydroxybutyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-BUROMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-hydroxybutyl) phenol], A 2 and 2'-[2 and 2'-screw [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-1-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) phenyl]] propane, 2 and 2'-[2 and 2'-screw [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-1-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) phenyl]] butane etc. is mentioned.

[0035] As a compound classified into a general formula (12), 2 and 2' bis[-] [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] ether etc. is mentioned, for example.

[0036] As a compound classified into a general formula (13), 2 and 2' bis[-] [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] amine etc. is mentioned, for example.

[0037] As a compound classified into a general formula (14), 2 and 2' bis[-] [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] sulfide etc. is mentioned, for example.

[0038] As a compound classified into a general formula (15), 2 and 2' bis[-] [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] sulfoxide etc. is mentioned, for example.

[0039] As a compound classified into a general formula (16), 2 and 2' bis[-] [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] sulfone etc. is mentioned, for example.

[0040] As a compound classified into a general formula (17), a 2 and 2'-screw [a 6-(2H-

benzotriazol-2-IRU)-4-(hydroxymethyl) phenol] etc. is mentioned, for example.

[0041] Bis-benzotriazolyl phenol system compound used as a diol component in the polycarbonate system polymer in the weatherproof resin layered product of this invention (1) It is independent in one sort of the above-mentioned instantiation, or two or more sorts are mixed and it is used.

[0042] It sets to manufacture of a polycarbonate system polymer, and is a bis-benzotriazolyl phenol system compound (1). The amount used is degrees, such as weatherability, metal ion-proof nature, transparency, etc. for which the construction material of a resin base material or the configuration of preparing the purpose of using the enveloping layer which consists of the polycarbonate system polymer concerned, and the enveloping layer concerned, the thickness of an enveloping layer, and a resin base material are asked, and a bis-benzotriazolyl phenol system compound (1). It is adjusted in consideration of various conditions, such as a molar extinction coefficient,.

[0043] It sets to this invention and is a bis-benzotriazolyl phenol system compound (1). The amount used is more preferably set up in 5 - 50% of the weight of the range 0.1 to 70% of the weight 0.01 to 70% of the weight to the whole quantity of a polymer. Bis-benzotriazolyl phenol system compound (1) If the amount used is less than said range, the enveloping layer which has sufficient weatherability will not be obtained.

[0044] On the other hand, it is a bis-benzotriazolyl phenol system compound (1). It sets, when only blending into a polycarbonate system polymer, and it is said compound (1). Even if it uses it across said range, it is changeless in the effectiveness of raising weatherability, and the problem of reducing the transparency and the degree of hardness of an enveloping layer on the contrary, or leading to a cost rise arises. When the protection layer to ultraviolet rays is formed using the polymer furthermore obtained in this case, there is a possibility that sufficient mechanical strength may no longer be obtained.

[0045] Bis-benzotriazolyl phenol system compound (1) It sets, when using the polycarbonate system polymer which consists of an included diol component and a phosgene, and it is a bis-benzotriazolyl phenol system compound (1). Generally it is impossible to introduce at a rate exceeding 70 % of the weight. Moreover, it is said benzotriazol system compound (1) in most diol components. It is a benzotriazol system compound (1) by carrying out and choosing this and the monomer component made to react. Although a content rate can exceed 70 % of the weight, there is a possibility that the physical properties of the polymer obtained in this case may fall.

[0046] Diol component] besides [as other diol components used in this invention in case a polycarbonate system polymer is manufactured For example, bis(4-hydroxyphenyl) methane, the bis(4-hydroxyphenyl) ether, A bis(4-hydroxyphenyl) sulfone, a bis(4-hydroxyphenyl) sulfoxide, A bis(4-hydroxyphenyl) sulfide, a bis(4-hydroxyphenyl) ketone, A 1 and 1-bis(4-hydroxyphenyl) ethane, 2, and 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane, A 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) butane, 1, and 1-bis(4-hydroxyphenyl) cyclohexane, A 2 and 2-bis(4-hydroxy - 3, 5-dibromo phenyl) propane, A 2 and 2-bis(4-hydroxy - 3, 5-dichlorophenyl) propane, A 2 and 2-bis(4-hydroxy-3-BUROMO phenyl) propane, 2, and 2-bis(4-hydroxy-3-chlorophenyl) propane, Dihydric-phenol system compounds, such as 2 and 2-bis(4-hydroxy - 3, 5-dimethylphenyl) propane, 1, and 1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl ethane, are mentioned, and these are independent in one sort, or can mix and use two or more sorts.

[0047] [Other compounding agents] etc. As a polymerization catalyst, a well-known thing can be used widely conventionally, for example, quarternary ammonium salt, such as tertiary-amines; trimethyl benzylammonium chloride, such as KISHIRU amine, tridecyl amine, N, and N-dimethyl cyclohexylamine, a pyridine, a quinoline, and dimethylaniline, tetramethyl ammonium chloride, and triethyl benzylammonium chloride, etc. is mentioned to a trimethylamine, triethylamine, tributylamine, tripropylamine, and Tori.

[0048] A thing inactive for a reaction as a reaction solvent is desirable, for example, ether, such as aromatic hydrocarbon; diethylether, such as halogenated hydrocarbon; benzene, such as dichloromethane, chloroform, 1,2-dichloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane, 1,1,1-trichloroethane, a carbon tetrachloride, monochlorobenzene, and a dichlorobenzene, toluene, a xylene, and ethylbenzene, and dibutyl ether, etc. is mentioned, and these organic solvents are

independent, or can mix and use two or more kinds. Moreover, the solvent which has water and compatibility, such as ketones except said, ester, or nitril, by request may be mixed with other solvents, and a mixed solvent may use it within water and the limit which is not dissolved thoroughly.

[0049] as an end halt agent or a molecular weight modifier, the compound which usually has the phenolic hydroxyl group of monovalence, for example, a phenol, p-(t-butyl) phenol, tribromophenol, long-chain alkylphenol, etc. mention — having — the amount used — the total amount of all condensation polymerization monomers (the diol component and phosgene containing a bis-benzotriazoryl phenol system compound (1)) — receiving — 0.5-50-mol % — it is 1-30-mol % preferably. Moreover, the end halt agent or molecular weight modifier of the above-mentioned instantiation may be used independently, or may be used together two or more kinds.

[0050] although the above-mentioned polycarbonate system polymer is what manufactures each above-mentioned component as indispensable — a branching-ized agent — the total amount of a condensation polymerization monomer — receiving — 0.01-3-mol % — it can use together in [0.1-1.0 mol] % preferably, and can also consider as branching-ized KOPORI carbonate.

[0051] As a branching-ized agent, it is FURORO glycine, 2, and 6-dimethyl. - 2, 4, a 6-Tori (4-hydroxyphenyl)-2-heptene, 2, 6-dimethyl - 2, 4, a 6-Tori (4-hydroxyphenyl)-3-heptene, 1, 3, 5-Tori (2-hydroxyphenyl) ethane, 2, 6-bis(2-hydroxyphenyl) benzole, 1, 1, and 1-Tori (4-hydroxyphenyl) ethane, 2, 6-bis(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methyl phenol, They are isatins, such as a polyhydroxy compound [of **] and 3, and 3-bis(4-hydroxy aryl) oxy-indole, 5-chloro isatin, 5, 7-dichloro isatin, and 5-BUROMO isatin.

[0052] As a catalyst for ester interchanges used in case a polycarbonate system polymer is manufactured by the ester interchange method For example, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a lithium hydroxide, a sodium carbonate, A potassium carbonate lithium carbonate, a sodium hydrogencarbonate, a potassium hydrogencarbonate, Sodium methoxide, a sodium ethoxide, a lithium methoxide, Alkali-metal salts, such as lithium ethoxide, potassium t-butoxide, and a fatty-acid salt of sodium; A calcium hydroxide, Alkaline-earth-metal salts, such as a magnesium hydroxide, a calcium carbonate, and a magnesium carbonate; Tin chloride, The halogenide of transition metals, such as a zinc chloride, a ferric chloride, and a lead chloride, triethylamine, Amines, such as trimethylamine, diethylamine, dimethylamine, pyridine, 1, and 8-diazabicyclo [5.4.0] undecene-diazabicyclo [7 (DBU), 1, and 4-] [2.2.2] octane (DABCO), etc. are mentioned. These are independent, or mix two or more sorts and are used. As for the amount of the catalyst for ester interchanges used, it is desirable to set up in the range of 0.0005 - 5 weight section to the polycarbonate system resin 100 weight section.

[0053] Although especially the polycarbonate system resin used in an ester interchange method is not limited, the resultant of bisphenol A and a phosgene is used suitably.

[0054] Although especially the approach of an ester exchange reaction is not limited, either, they are the above-mentioned polycarbonate system resin, a catalyst for ester interchanges, and a bis-benzotriazoryl phenol system compound (1), for example. What is necessary is just to ripe about 1 to 15 minutes, after carrying out dryblend, teaching this to a making machine and carrying out heating fusion at the temperature of about 230 degrees C - 330 degrees C.

[0055] [Manufacture of a weatherproof resin layered product] It is not what is limited especially as a resin base material applicable to the weatherproof resin layered product of this invention. For example, although conventionally well-known various resin, such as polycarbonate system resin, polyester system resin, polyurethane system resin, acrylic resin, styrene resin, polyolefine system resin, polyamide system resin, and Pori halogenation vinyl system resin, is mentioned It is suitable to use polycarbonate system resin as a resin base material in this invention especially from a viewpoint that degradation according to ultraviolet rays especially in the resin base material itself being remarkable and the adhesive property of an enveloping layer will become good.

[0056] Especially the configuration of a resin base material is not limited and can be used in various configurations, such as the shape of the shape of a sheet, and a film. Moreover, especially the thickness of a resin base material is not limited, either and it can set up suitably

from viewpoints, such as an application of the class of resin, a mechanical strength, and a weatherproof resin layered product.

[0057] Although the enveloping layer in the weatherproof resin layered product of this invention is not formed using the above-mentioned polycarbonate system polymer and especially the thickness is not limited, it is the range which spoils neither the mechanical strength of resin base material original, nor properties, such as transparency, or can set up suitably according to the application of a weatherproof resin layered product.

[0058] The approach of meeting adhesives together and joining an enveloping layer to the sheet base material which consists of polycarbonate system resin, for example as an approach of forming the above-mentioned enveloping layer in the front face of the above-mentioned resin base material, and manufacturing the weatherproof resin layered product of this invention, the approach of supplying and laminating an enveloping layer in extrusion molding and coincidence of a sheet base material, the approach of carrying out the co-extrusion of a sheet base material or the enveloping layer simultaneously, etc. are mentioned.

[0059]

[Example] Hereafter, a synthetic example, an example, and the example of a comparison are given, and this invention is explained.

[0060] [Manufacture of a polycarbonate system polymer]

As a synthetic example 1 screw benzotriazolyl phenol system compound, it is said general formula (1). A is a methylene group and R1. And R3 It is a hydrogen atom and is R2. And R4 The 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] which is 2-hydroxyethyl radical permuted by the 4th place was used. Moreover, bisphenol A was used as other diol components. 1.72g (7.16mmol) was dissolved for the 0.154g (0.295mmol) of the above-mentioned screw benzotriazolyl phenol system compounds, and bisphenol A in pyridine 60ml. while agitating this under a nitrogen air current -- TORIHOSUGEN [(CCl₃ O) 2 CO] -- 2.08g (6.87mmol) was added gradually. After agitating at a room temperature for further 1 hour, methanol 250ml was added and the polymer was deposited.

[0061] After carrying out the generated polymer a ** exception, polycarbonate system polymer 2.23g (white [85.3% of yield]) which contained 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] 5.1% of the weight was obtained by carrying out reduced pressure drying.

[0062] In addition, the content of the bis-benzotriazolyl phenol system compound in the above-mentioned polymer measured UV spectrum of 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] and the generated polymer, and computed it using the ratio of both absorbancy index.

[0063] The dryblend of 0.154g (0.295mmol) 6.0 weight section of bis-benzotriazolyl phenol system compounds used in the synthetic example 1 and the triethylamine (catalyst for ester interchanges) 0.001 weight section was carried out to the synthetic example 2 polycarbonate pellet (trade name: nova REXX 7027P, Mitsubishi Kasei Corp. make) 100 weight section. Subsequently, the polycarbonate system polymer was obtained by feeding a blend object into an extruding press machine, heating at 270 degrees C, performing melting kneading, and performing an ester exchange reaction for about 3 minutes. Subsequently, extrusion molding of the above-mentioned polycarbonate system polymer was carried out, and the film with a thickness of 30 micrometers was obtained.

[0064] When measured using gel permeation chromatography (GPC), conversion was about 83%. Moreover, [manufacture of a weatherproof resin layered product] which had 5.0 % of the weight when the benzotriazol content was computed by the same approach as the synthetic example 1 an example 1 kneading type screw and the object for films -- the polycarbonate system polymer obtained in the synthetic example 1 was supplied to 40mmphi single screw extruder which combined the mouthpiece, the film was produced, and the film (enveloping layer) with a thickness of 30 micrometers was obtained.

[0065] Subsequently, while producing the film by the same approach as the above-mentioned and producing the sheet (resin base material) with a thickness of 1mm, using the polycarbonate pellet (above nova REXX 7027P) used in the synthetic example 2 as it is, the above-mentioned

enveloping layer was laminated on the front face, and the weatherproof resin layered product was obtained.

[0066] In this way, the weathering test was performed about the obtained layered product. A trial is JIS. JIS based on K-6735 (polycarbonate plate) The approach of the convention to A-1415 (acceleration exposure test method of a plastics building material) is followed. the enveloping layer of a sample offering sample -- turning -- ultraviolet rays -- irradiating -- 200 hours -- being exposed -- the sample after exposure -- JIS yellowing specified to K-7103 (yellowing whenever [plastics yellow], and whenever test method) -- while measuring whenever, the crack initiation situation of an exposure side was observed under the microscope.

[0067] this invention -- setting -- yellowing -- whenever (ΔYI) should just be below the threshold value ($\Delta YI=5$) that can distinguish yellowing visually, when the sample after exposure is carried on a blank paper.

[0068] Using an example 2 polycarbonate pellet (above nova REXX 7027P) as it is, the film was produced by the same approach as an example 1, and the sheet (resin base material) with a thickness of 1mm was produced. Subsequently, the film with a thickness of 30 micrometers it is thin from the polycarbonate system polymer obtained in the synthetic example 2 was laminated on the front face of this resin base material, and the weatherproof resin layered product was obtained on it.

[0069] About the obtained layered product, the same weathering test as an example 1 was performed.

[0070] example of comparison 1 acrylic-resin pellet [trade name: -- the AKURI pet IRH70 and]by Mitsubishi Rayon Co., Ltd. 100 weight section -- receiving -- a commercial ultraviolet ray absorbent (trade name: tinuvin 234, Ciba-Geigy make) -- 5 weight sections -- oh, after carrying out Ecklonia dryblend, it supplied to the above-mentioned single screw extruder, the film was produced, and the film (enveloping layer) with a thickness of 30 micrometers was obtained.

[0071] Subsequently, while producing the film by the same approach as the above-mentioned and producing the sheet (resin base material) with a thickness of 1mm, using a polycarbonate pellet (above nova REXX 7027P) as it is, the above-mentioned enveloping layer was laminated on the front face, and the layered product was obtained.

[0072] The example 1 and the weathering test were carried out about the obtained layered product.

[0073] The result of a weathering test is as follows.

example 1: -- yellowing -- whenever $\Delta YI=$ -- 1 and a crack were not generated.

example 2: -- yellowing -- whenever $\Delta YI=$ -- 1 and a crack were not generated.

example of comparison 1: -- yellowing -- whenever $\Delta YI=$ -- generating of 5 and a crack was remarkable.

[0074] the weatherproof resin layered product obtained in the examples 1 and 2 -- a thing -- the example 1 of a comparison -- comparing -- yellowing -- whenever was dramatically small. Moreover, it turned out that a crack does not occur but weatherability is excellent.

[0075]

[Effect of the Invention] Even if the weatherproof resin layered product of this invention is excellent in weatherability and it presents an activity on the outdoors with it, it does not almost have degradation by sunlight and shows the weatherability which was excellent over the long period of time.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-342563

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 3 2 B 27/18

B 3 2 B 27/18

Z

27/36

1 0 2

27/36

1 0 2

// C 0 7 D 249/20

5 0 1

C 0 7 D 249/20

5 0 1

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平10-151519

(22) 出願日

平成10年(1998)6月1日

(71) 出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72) 発明者 森 浩司

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化

学株式会社徳島研究所内

(72) 発明者 赤田 充生

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化

学株式会社徳島研究所内

(74) 代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

(54) 【発明の名称】 耐候性樹脂積層体

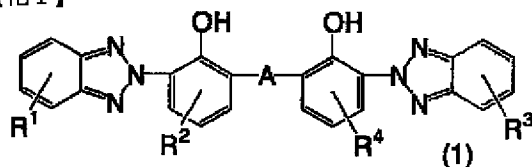
(57) 【要約】

本発明の重合体からなる層を設けたものである。

【課題】 透明性に優れ、長期にわたって優れた耐候性を付与できる耐候性ポリカーボネート系重合体と、ポリカーボネート系樹脂積層体とを提供する。

【解決手段】 本発明の耐候性ポリカーボネート系重合体は一般式(1)：

【化1】

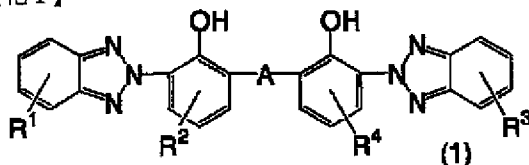


(式中、Aはアルキレン基等を、 R^1 、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子等を、 R^2 、 R^4 は水酸基、ヒドロキシアルキル基等をそれぞれ示す。)で表されるビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物と、カーボネート結合を生成し得るモノマーとの重合体であって、前記化合物(1)を重合体の総量中0.01~70重量%含有する。本発明の耐候性ポリカーボネート系樹脂積層体は、

【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂基材の少なくとも一方の表面に、一般式(1)：

【化1】



(式中、Aは直接結合するか、炭素数1～6のアルキレン基、基：-O-、基：-NH-、基：-S-、基：-SO-または基：-SO₂-を示す。R¹およびR³は同一または異なって、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子を示す。R²およびR⁴は同一または異なって、水酸基、または炭素数1～12の直鎖状または分岐状のヒドロキシアルキル基を示す。)で表されるビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物を0.01～70重量%含有するポリカーボネート系ポリマーからなる被覆層を設けたことを特徴とする耐候性樹脂積層体。

【請求項2】前記ポリカーボネート系ポリマーが、一般式(1)で表されるビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物を含むジオール成分とホスゲンとからなるポリマーである請求項1記載の耐候性樹脂積層体。

【請求項3】前記樹脂基材がポリカーボネート系樹脂である請求項1または2記載の耐候性樹脂積層体。

【請求項4】前記被覆層の厚みが10～35μmである請求項1～3のいずれかに記載の耐候性樹脂積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐候性に優れ、かつ長期にわたって優れた透明性を維持できる、ポリカーボネート系樹脂積層体等の耐候性樹脂積層体に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】ポリカーボネートやポリアクリレート等の樹脂は、一般に優れた透明性と耐衝撃性を有することから、シート状、フィルム状等の種々の厚みで、平板状、波板状、折版(角波板)状等のシートに加工され、建築、道路施設、農業用施設等の幅広い分野で使用されている。

【0003】しかし、これらの樹脂を屋外で使用すると紫外線により劣化し、変色するという問題が生じる。そこで、ポリカーボネートのシートを紫外線に対する防護層で被覆することが必要となる。

【0004】特開平8-72208号公報には、ポリカーボネートシートを紫外線から保護するために、0.25～5.0重量%程度の紫外線吸収剤を含有するアクリレート系組成物やポリカーボネート系組成物からなるフィルムでポリカーボネートシートを被覆したプラスチック

【0005】しかしながら、上記公報で使用されている従来公知の添加型紫外線吸収剤では、単位重量当たりの紫外線吸収能が低いため、充分な紫外線吸収能を得ようとすると添加量が増大して、コストが高くなったり、成形性が低下したりする。

【0006】また、従来公知の添加型紫外線吸収剤を用いた場合、かかる紫外線吸収剤の大部分が低分子化合物であって蒸気圧が高いため、成形加工時に蒸散するという問題が生じる。

【0007】さらに、単にベース樹脂に混合して使用するものであって、樹脂との相溶性も充分ではないため、成形体表面から経時的にブリードアウトしたり、特に屋外で使用する場合には雨や洗剤を含む水等によって紫外線吸収剤が流れ出てしまうという問題もある。

【0008】このため、充分な耐候性を有する防護層が得られなかったり、あるいは長期にわたって充分な耐候性を得るのが困難であった。

【0009】また、従来公知の紫外線吸収剤の中でも、特に特開平5-255447号公報や特開平5-271203号公報に開示のベンゾトリアゾール系化合物は紫外線吸収能に優れているものの、結晶性が高くかつ樹脂との相溶性が低いため、防護層の機械的強度が著しく低下したり、透明性が損なわれる等の問題があった。

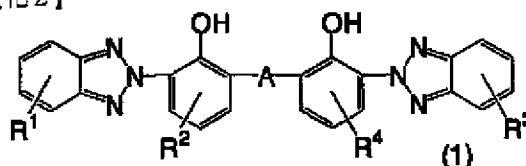
【0010】そこで本発明の目的は、耐候性に優れ、かつ長期にわたって優れた透明性を維持できる耐候性樹脂積層体を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、一般式(1)：

【0012】

【化2】



(式中、Aは直接結合するか、炭素数1～6のアルキレン基、基：-O-、基：-NH-、基：-S-、基：-SO-または基：-SO₂-を示す。R¹およびR³は同一または異なって、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子を示す。R²およびR⁴は同一または異なって、水酸基、または炭素数1～12の直鎖状または分岐状のヒドロキシアルキル基を示す。)で表されるビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物を0.01～70重量%含有するポリカーボネート系ポリマーを用いて紫外線に対する防護層を形成したときは、耐候性に優れ、かつ長期にわたって優れた透明性を維持できる耐候性樹脂積層体を得ることができるという新たな事実を見

【0013】すなわち、本発明の耐候性樹脂積層体は、樹脂基材の少なくとも一方の表面に、前記一般式(1)で表されるビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物を0.01~70重量%含有するポリカーボネート系ポリマーからなる被覆層を設けたことを特徴とする。

【0014】ビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物(1)は、被覆層を構成するポリカーボネート系ポリマー中に単に混合されているだけであってもよいが、当該化合物(1)は、反応性の高いヒドロキシ基を分子内に2つ有するため、当該化合物をジオール成分としてホスゲンと反応させたり、ポリカーボネートとエステル交換反応させることにより、前記化合物(1)を主鎖や側鎖に導入したポリカーボネート系ポリマーとする方が好ましい。こうして得られたポリカーボネート系ポリマーは、紫外線吸収成分である前記化合物(1)が化学結合によってポリカーボネート系ポリマー自体に取り込まれており、当該ポリマーを用いた成形物からブリードアウトすることがない。なお、上記ポリカーボネート系ポリマーは、例えばビスフェノールA等のジオール成分を重縮合して得られる従来公知のポリカーボネート系樹脂に混合した上で、本発明における被覆層としてもよい。上記ポリカーボネート系ポリマーは従来公知のポリカーボネート系樹脂との相溶性が良好であることから、この場合も前記化合物(1)が成形物からブリードアウトするという問題が生じない。

【0015】また、前記化合物(1)は、(a)紫外線吸収能を発揮する上で必要不可欠な官能基であるフェノール性水酸基が重合反応に関与しないため、ホスゲンとの反応時に失われることがなく、(b)蒸気圧が低く分解温度も高いので、高温での重合反応に供しても蒸散、分解等を引き起こすことがなく、(c)一方のベンゾトリアゾリルフェノールが他方のベンゾトリアゾリルフェノールにおけるフェノール性水酸基に対して嵩高い置換基となり、当該基を保護するため、金属イオンとの接触によって変色せず、優れた耐金属イオン性を示すといった利点がある。

【0016】従って、樹脂基材上に前記ポリカーボネート系ポリマーからなる被覆層を設ける本発明の耐候性積層体によれば、屋外で使用しても紫外線による劣化を充分に抑制することができる。また、前記化合物(1)が優れた紫外線吸収能を有するという点などからその使用量を低減でき、従来の紫外線吸収剤を含有したアクリレート系組成物のような高価な被覆層を用いる必要がないため、経済的にも有利である。

【0017】本発明の耐候性樹脂積層体において、樹脂基材としてはポリカーボネート系樹脂であるのが好ましい。

【0018】本発明のポリカーボネート系ポリマーは、本来のポリカーボネートが有する優れた透明性および耐

ーボネート系樹脂である場合には、樹脂基材自体の透明性を損なうことがなく、かつ樹脂基材と被覆層との密着性が優れたものとなる。

【0019】本発明の耐候性樹脂積層体において、ポリカーボネート系ポリマーからなる被覆層の厚みは10~35 μ mであるのが、十分な耐候性を確保しつつ積層体全体の透明性を維持するという観点から好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の耐候性樹脂積層体について詳細に説明する。

【0021】本発明の耐候性樹脂積層体は、紫外線吸収能を有する前記一般式(1)のビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物を0.01~70重量%含有するポリカーボネート系ポリマーからなる被覆層を樹脂基材の少なくとも一方の表面に設けたものである。

【0022】〔ポリカーボネート系ポリマーの製造方法〕本発明における被覆層として用いられるポリカーボネート系ポリマーは、例えばポリカーボネート系樹脂中に前記一般式(1)のビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物を所定の割合で混合するか、あるいは以下に示す方法で製造される。

【0023】(a)界面重合法：反応に不活性な有機溶媒とアルカリ性水溶液との二相系において、分子量調節剤や末端停止剤を適宜添加し、ビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物(1)を含むジオール成分と、ホスゲンとを反応させた後、第三級アミンや第四級アミン等の重合触媒を添加して重合を行う。

【0024】また、ビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物(1)とホスゲン（またはトリホスゲン）とを反応させて一旦ジクロロホルメートとした後、他のジオール成分を添加して共重合反応させてもよく、これとは逆に、先に他のジオール成分のクロロホルメートを調整し、次いでビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物(1)を添加して共重合反応させてもよい。

【0025】(b)ピリジン法：ビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物(1)を含むジオール成分をピリジン（またはピリジンと、反応に不活性な有機溶媒との混合溶媒）に溶解し、分子量調節剤や末端停止剤を適宜配合した上で、ホスゲンを吹き込んで重合体を得る。

【0026】(c)エステル交換法：ポリカーボネート樹脂、ビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物(1)およびエステル交換用触媒をドライブレンドし、次いで溶融押出成形機または混練機内で溶融することによって、ビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物(1)をポリカーボネートの主鎖または側鎖中に導入する。

【0027】〔ビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物〕前記一般式(1)で表されるビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物において、Aで示される炭素数1~6のアルキレン基としては、例えばメチレン、エチレ

ヘキサメチレン、エチリデン、プロピレン、プロピリデン、イソプロピリデン、エチルエチレン、2-ブチリデン、1-メチルトリメチレン、2-メチルトリメチレン、2,2-ジメチルトリメチレン等の、直鎖状または分岐状の基が挙げられる。

【0028】一般式(1)中のAは、上記アルキレン基を示すほかに、オキシ基(-O-)、アミノ基(-NH-)、チオ基(-S-)、スルフィニル基(-SO-)またはスルホニル基(-SO₂-)等の基、あるいは単結合を示す。Aが単結合を示す場合、Aを挟んで両側に

あるベンゾトリアゾリルフェノールが下記の一般式(17)に示すように直接結合する。
【0029】一般式(1)中、R¹ および R³ で示される炭素数1~4のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル等があげられる。アリール基としては、フェニル環上に炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子等を有することのあるフェニル、ナフチル基等が挙げられる。炭素数1~4のアルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキ*

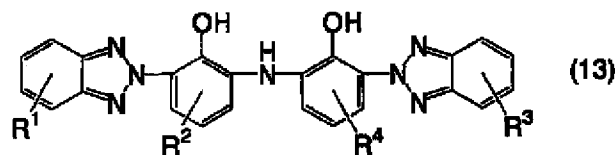
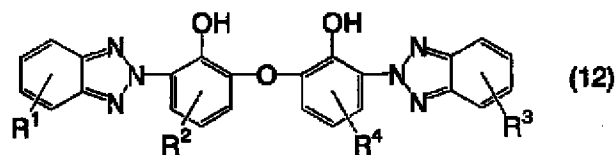
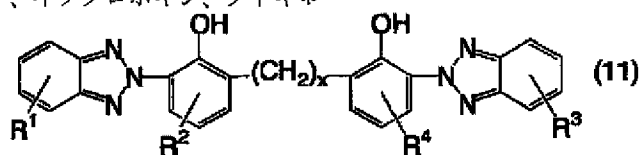
*シ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ等が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0030】一般式(1)中、R² および R⁴ で示される炭素数1~12の直鎖状または分岐状のヒドロキシアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル等の、炭素数1~12の直鎖状または分岐状のアルキル基にヒドロキシ基が置換した等が挙げられる。ヒドロキシ基が置換する部位については特に限定されない。本発明においては、上記ヒドロキシアルキル基の中でも特に炭素数が2~4のものが好ましい。

【0031】一般式(1)で表されるビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物は、具体的には一般式(11)~(17)で表される。

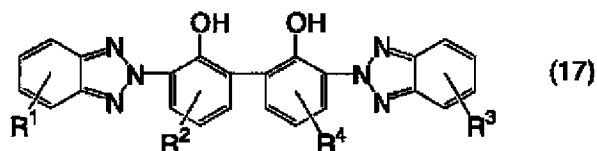
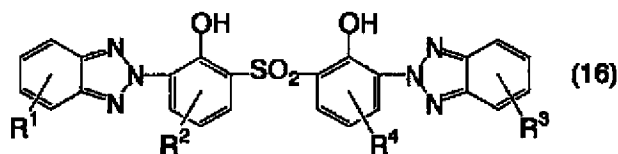
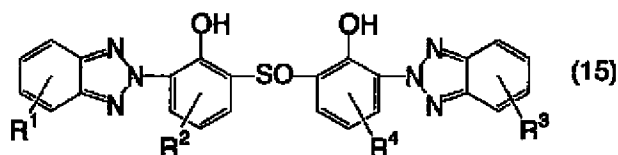
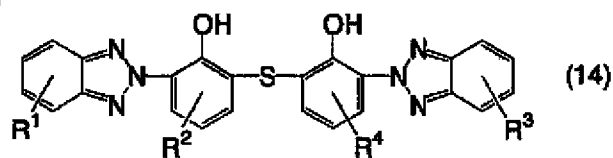
【0032】

【化3】



【0033】

【化4】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は前記と同じである。 $(CH_2)_x$ は炭素数1~6の直鎖状または分岐状のアルキレン基を示す。) 上記ビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物(1)の具体例を、それぞれ上記一般式(11)~(17)に分類して例示する。

【0034】一般式(11)に分類される化合物としては、
例えば2, 2'-メチレンビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-1, 4-ジヒドロキシベンゼン]、2, 2'-メチレンビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(ヒドロキシメチル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス [6-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス [6-(5-ブromo-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス [6-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス [6-(5-ブromo-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシプロピル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス [6-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシプロピル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス [6-(5-ブromo-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシプロピル)フェノール]

-ブromo-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -4-
 - (2-ヒドロキシプロピル) フェノール]、2, 2'-
 -メチレンビス [6- (2H-ベンゾトリアゾール-2-
 -イル) -4- (4-ヒドロキシブチル) フェノー
 ル]、2, 2'-メチレンビス [6- (5-クロロ-2
 H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -4- (4-ヒド
 ロキシブチル) フェノール]、2, 2'-メチレンビス
 [6- (5-ブromo-2H-ベンゾトリアゾール-2-
 -イル) -4- (4-ヒドロキシブチル) フェノール]、
 2, 2'- {2, 2'-ビス [6- (2H-ベンゾトリア
 ズール-2-イル) -1-ヒドロキシ-4- (2-ヒ
 ドロキシエチル) フェニル] } プロパン、2, 2'-
 {2, 2'-ビス [6- (2H-ベンゾトリアゾール-
 2-イル) -1-ヒドロキシ-4- (2-ヒドロキシエ
 チル) フェニル] } ブタン等が挙げられる。

【0035】一般式(12)に分類される化合物としては、例えば2, 2'-ビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]エーテル等が挙げられる。

【0036】一般式(13)に分類される化合物としては、例えば2, 2'-ビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]アミン等が挙げられる。

【0037】一般式(14)に分類される化合物としては、例えば2, 2'-ビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]スルフィド等が挙げられる。

【0038】一般式(15)に分類される化合物としては、例えば2, 2'-ビス〔6-(2H-ベンゾトリアゾ-

ール]スルホキシド等が挙げられる。

【0039】一般式(16)に分類される化合物としては、例えば2, 2'-ビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]スルホン等が挙げられる。

【0040】一般式(17)に分類される化合物としては、例えば2, 2'-ビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(ヒドロキシメチル)フェノール]等が挙げられる。

【0041】本発明の耐候性樹脂積層体におけるポリカーボネート系ポリマーにおいて、ジオール成分として用いられるビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物(1)は、上記例示の1種を単独または2種以上を混合して用いられる。

【0042】ポリカーボネート系ポリマーの製造において、ビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物(1)の使用量は、当該ポリカーボネート系ポリマーからなる被覆層の使用目的、当該被覆層を設ける樹脂基材の材質または形状、被覆層の膜厚、樹脂基材に求められる耐候性・耐金属イオン性・透明性等の度合い、ビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物(1)のモル吸光係数等の種々の条件を考慮して調整されるものである。

【0043】本発明においては、ビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物(1)の使用量は、重合体の全量に対して0.01~70重量%、好ましくは0.1~70重量%、より好ましくは5~50重量%の範囲で設定される。ビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物(1)の使用量が前記範囲を下回ると、十分な耐候性を有する被覆層が得られない。

【0044】一方、ビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物(1)をポリカーボネート系ポリマー中に単に配合する場合において、前記化合物(1)を前記範囲を超えて使用しても耐候性を向上させる効果に変化はなく、かえって被覆層の透明性や硬度を低下させたり、コストアップにつながるという問題が生じる。さらにこの場合には、得られた重合体を用いて紫外線に対する防護層を形成したときに、十分な機械的強度が得られなくなるおそれがある。

【0045】ビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物(1)を含むジオール成分とホスゲンとからなるポリカーボネート系ポリマーを使用する場合においては、ビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物(1)を70重量%を超える割合で導入することは一般に不可能である。また、ジオール成分のほとんどを前記ベンゾトリアゾール系化合物(1)とし、これと反応させるモノマー成分を選択することによりベンゾトリアゾール系化合物(1)の含有割合が70重量%を超える場合もあり得るが、この場合には得られるポリマーの物性が低下するおそれがある。

リカーボネート系ポリマーを製造する際に用いられる他のジオール成分としては、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン等の二価フェノール系化合物が挙げられ、これらは1種を単独または2種以上を混合して用いることができる。

【0047】[その他の配合剤等]重合触媒としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリヘキシルアミン、トリデシルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、キノリン、ジメチルアニリン等の第三級アミン類；トリメチルベンジルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムクロリド、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド等の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0048】反応溶媒としては反応に不活性なものが好ましく、例えばジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、四塩化炭素、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類等が挙げられ、これらの有機溶媒は単独でもしくは二種類以上を混合して使用することができる。また、所望により前記以外のケトン類、エステル類またはニトリル類等の、水と親和性のある溶媒を他の溶媒と混合して、混合溶媒が水と完全に相溶しない限度内で使用してもよい。

【0049】末端停止剤または分子量調節剤としては、通常は一価のフェノール性水酸基を有する化合物、例えばフェノール、p-(t-ブチル)フェノール、トリブromoフェノール、長鎖アルキルフェノール等が挙げられ、その使用量は全ての縮重合モノマー(ビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物(1)を含むジオール成分およびホスゲン)の総量に対して0.5~50モル%、

端停止剤または分子量調節剤は単独で使用しても二種類以上併用してもよい。

【0050】上記ポリカーボネート系ポリマーは上記の各成分を必須として製造するものであるが、分岐化剤を縮重合モノマーの総量に対して0.01～3モル%、好ましくは0.1～1.0モル%の範囲で併用して分岐化コーポリカーボネートとすることもできる。

【0051】分岐化剤としては、フロログリシン、2,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプテン、2,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-3-ヘプテン、1,3,5-トリ(2-ヒドロキシフェニル)エタン、2,6-ビス(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾール、1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、等のポリヒドロキシ化合物および3,3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール、5-クロロイサチン、5,7-ジクロロイサチン、5-プロモイサチン等のイサチン類である。

【0052】エステル交換法によりポリカーボネート系ポリマーを製造する際に使用されるエステル交換用触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、カリウム α -ブトキシド、ナトリウムの脂肪酸塩等のアルカリ金属塩類；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等のアルカリ土類金属塩；塩化スズ、塩化亜鉛、塩化第二鉄、塩化鉛等の遷移金属のハロゲン化物、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルアミン、ピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7(DBU)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)等のアミン類等が挙げられる。これらは単独で、または2種以上を混合して用いられる。エステル交換用触媒の使用量はポリカーボネート系樹脂100重量部に対して0.0005～5重量部の範囲で設定するのが好ましい。

【0053】エステル交換法において使用するポリカーボネート系樹脂は特に限定されないが、ビスフェノールAとホスゲンとの反応生成物が好適に用いられる。

【0054】エステル交換反応の方法も特に限定されないが、例えば上記ポリカーボネート系樹脂、エステル交換用触媒およびビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物(1)をドライブレンドし、これを成形機に仕込み、約230℃～330℃の温度で加熱熔融した後、1～15分程度熟成すればよい。

【0055】〔耐候性樹脂積層体の製造〕本発明の耐候

れるものではなく、例えばポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリハロゲン化ビニル系樹脂等の従来公知の種々の樹脂が挙げられるが、中でも、樹脂基材自体が特に紫外線による劣化が顕著であることや、被覆層の接着性が良好なものとなるという観点から、本発明においては樹脂基材としてポリカーボネート系樹脂を使用するのが好適である。

【0056】樹脂基材の形状は特に限定されるものではなく、シート状、フィルム状等の種々の形状で使うことができる。また、樹脂基材の厚みも特に限定されるものではなく、樹脂の種類、機械的強度、耐候性樹脂積層体の用途などの観点から適宜設定することができる。

【0057】本発明の耐候性樹脂積層体における被覆層は、前述のポリカーボネート系ポリマーを用いて形成されるものであって、その厚みは特に限定されないが、樹脂基材本来の機械的強度や、透明性等の特性を損なわない範囲で、あるいは耐候性樹脂積層体の用途に応じて適宜設定することができる。

【0058】上記樹脂基材の表面に上記被覆層を形成して本発明の耐候性樹脂積層体を製造する方法としては、例えばポリカーボネート系樹脂からなるシート基材に接着剤を会して被覆層を接合する方法、シート基材の押出し成形と同時に被覆層を供給してラミネートする方法、シート基材や被覆層を同時に共押出しする方法等が挙げられる。

【0059】

【実施例】以下、合成例、実施例および比較例を挙げて本発明を説明する。

【0060】〔ポリカーボネート系ポリマーの製造〕

合成例1

ビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物としては、前記一般式(1)のAがメチレン基、R¹およびR²が水素原子で、かつR³およびR⁴が4位に置換した2-ヒドロキシエチル基である、2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]を用いた。また、他のジオール成分としては、ビスフェノールAを用いた。上記ビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物0.154g(0.295mmol)とビスフェノールAを1.72g(7.16mmol)とをピリジン60mlに溶解した。これを窒素気流下で攪拌しながら、トリホスゲン[(CCl₃O)₂CO]2.08g(6.87mmol)を徐々に添加した。さらに1時間室温で攪拌した後、メタノール250mlを加えてポリマーを析出させた。

【0061】生成したポリマーを濾別した後、減圧乾燥することにより、2,2'-メチレンビス[6-(2H

キシエチル)フェノール]を5.1重量%含有したポリカーボネート系ポリマー2.23g(収率85.3%、白色)を得た。

【0062】なお、上記重合体中のビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物の含有量は、2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]と、生成した重合体とのUVスペクトルを測定し、両者の吸光係数の比を用いて算出した。

【0063】合成例2

ポリカーボネートペレット(商品名:ノバレックス7027P、三菱化成(株)製)100重量部に対して、合成例1で使用したビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物0.154g(0.295mmol)6.0重量部と、トリエチルアミン(エステル交換用触媒)0.001重量部をドライブレンドした。次いで、ブレンド物を押出成形機に投入して270℃で加熱して熔融混練を行い、約3分間エステル交換反応を行うことにより、ポリカーボネート系ポリマーを得た。次いで、上記ポリカーボネート系ポリマーを押出成形して、厚さ30μmのフィルムを得た。

【0064】ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定したところ、反応率は約83%であった。また、ベンゾトリアゾール含量を合成例1と同様の方法で算出したところ、5.0重量%あった

【耐候性樹脂積層体の製造】

実施例1

混練タイプのスクリュウとフィルム用口金とを組合わせた40mmφ単軸押出機に、合成例1で得られたポリカーボネート系ポリマーを投入して製膜し、厚さ30μmのフィルム(被覆層)を得た。

【0065】次いで、合成例2で使用したポリカーボネートペレット(前出のノバレックス7027P)をそのまま用いて、前述と同様な方法で製膜し、厚み1mmのシート(樹脂基材)を作製するとともに、その表面に上記被覆層をラミネートして、耐候性樹脂積層体を得た。

【0066】こうして得られた積層体について耐候性試験を行った。試験は、JIS K-6735(ポリカーボネート板)に基づくJIS A-1415(プラスチック建築材料の促進曝露試験方法)に規定の方法に従って、供試試料の被覆層に向けて紫外線を照射して200時間曝露し、曝露後の試料についてJIS K-7103(プラスチック黄色度及び黄変度試験方法)に規定されている黄変度を測定するとともに、顕微鏡により照射

面のクラック発生状況を観察した。

【0067】本発明において、黄変度($\Delta Y I$)は、曝露後の試料を白紙上に載せたときに目視で黄変を判別し得る限界値($\Delta Y I = 5$)以下であればよい。

【0068】実施例2

ポリカーボネートペレット(前出のノバレックス7027P)をそのまま用いて、実施例1と同様な方法で製膜し、厚み1mmのシート(樹脂基材)を作製した。次いで、この樹脂基材の表面に、合成例2で得られたポリカーボネート系ポリマーからなる厚さ30μmのフィルムをラミネートして、耐候性樹脂積層体を得た。

【0069】得られた積層体について、実施例1と同様の耐候性試験を行った。

【0070】比較例1

アクリル樹脂ペレット(商品名:アクリペットIRH70、三菱レイヨン(株)製)100重量部に対して、市販の紫外線吸収剤(商品名:チヌビン234、チバガイギー社製)を5重量部あらかじめドライブレンドした後、前出の単軸押出機に投入して製膜し、厚さ30μmのフィルム(被覆層)を得た。

【0071】次いで、ポリカーボネートペレット(前出のノバレックス7027P)をそのまま用いて、前述と同様な方法で製膜し、厚み1mmのシート(樹脂基材)を作製するとともに、その表面に上記被覆層をラミネートして、積層体を得た。

【0072】得られた積層体について、実施例1と耐候性試験を実施した。

【0073】耐候性試験の結果は次の通りである。

実施例1:黄変度 $\Delta Y I = 1$ 、クラックは発生しなかった。

実施例2:黄変度 $\Delta Y I = 1$ 、クラックは発生しなかった。

比較例1:黄変度 $\Delta Y I = 5$ 、クラックの発生が顕著であった。

【0074】実施例1および2で得られた耐候性樹脂積層体はものは、比較例1に比べて黄変度が非常に小さかった。また、クラックが発生しておらず、耐候性が優れていることがわかった。

【0075】

【発明の効果】本発明の耐候性樹脂積層体は耐候性が優れており、屋外での使用に供したとしても、太陽光による劣化がほとんどなく、長期間にわたって優れた耐候性を示す。

【手続補正書】

【提出日】平成11年5月13日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

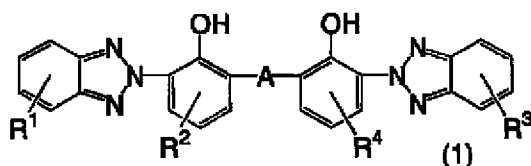
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリカーボネート系樹脂基材の少なくとも一方の表面に、一般式(1)：

【化1】



(式中、Aは直接結合するか、炭素数1～6のアルキレン基、基：-O-、基：-NH-、基：-S-、基：-SO-または基：-SO₂-を示す。R¹およびR³は同一または異なって、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子を示す。R²およびR⁴は同一または異なって、水酸基、または炭素数1～12の直鎖状または分岐状のヒドロキシアルキル基を示す。)で表されるビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物を0.01～70重量%含有するポリカーボネート系ポリマーからなる被覆層を設けたことを特徴とする耐候性樹脂積層体。

【請求項2】前記ポリカーボネート系ポリマーが、一般式(1)で表されるビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物を含むジオール成分とホスゲンとからなるポリマーである請求項1記載の耐候性樹脂積層体。

【請求項3】前記被覆層の厚みが10～35μmである請求項1または2のいずれかに記載の耐候性樹脂積層体。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

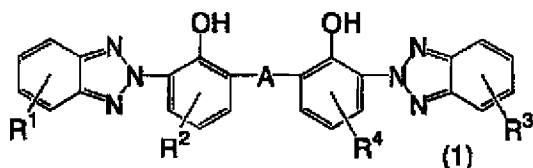
【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】

【化2】



(式中、Aは直接結合するか、炭素数1～6のアルキレ

ン基、基：-SO₂-を示す。R¹およびR³は同一または異なって、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子を示す。R²およびR⁴は同一または異なって、水酸基、または炭素数1～12の直鎖状または分岐状のヒドロキシアルキル基を示す。)で表されるビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物を0.01～70重量%含有するポリカーボネート系ポリマーを用いて、ポリカーボネート系樹脂基材の少なくとも一方の表面に紫外線に対する防護層を形成したときは、耐候性に優れ、かつ長期にわたって優れた透明性を維持できる耐候性樹脂積層体を得ることができるという新たな事実を見出し、本発明を完成するに至った。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】すなわち、本発明の耐候性樹脂積層体は、ポリカーボネート系樹脂基材の少なくとも一方の表面に、前記一般式(1)で表されるビスベンゾトリアゾリルフェノール系化合物を0.01～70重量%含有するポリカーボネート系ポリマーからなる被覆層を設けたことを特徴とする。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】従って、ポリカーボネート系樹脂基材上に前記ポリカーボネート系ポリマーからなる被覆層を設ける本発明の耐候性積層体によれば、屋外で使用しても紫外線による劣化を十分に抑制することができる。また、前記化合物(1)が優れた紫外線吸収能を有するという事などからその使用量を低減でき、従来の紫外線吸収剤を含有したアクリレート系組成物のような高価な被覆層を用いる必要がないため、経済的にも有利である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】削除

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】本発明のポリカーボネート系ポリマーは、本来のポリカーボネートが有する優れた透明性および耐

系樹脂基材自体の透明性を損なうことがなく、かつ前記樹脂基材と被覆層との密着性が優れたものとなる。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 5

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 5 5】〔耐候性樹脂積層体の製造〕

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 6

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 5 6】ポリカーボネート系樹脂基材の形状は特に限定されるものではなく、シート状、フィルム状等の種々の形状で 사용할 ことができる。また、前記樹脂基材の厚みも特に限定されるものではなく、樹脂の種類、機械的強度、耐候性樹脂積層体の用途などの観点から適宜設定することができる。